

На правах рукописи

**Емельянова
Юлия Валерьевна**

**ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ
СТРУКТУР В СОЕДИНЕНИЯХ СЕМЕЙСТВА ViMeVOX**

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Жуковский В.М.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Остроушко А.А.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Горелов В.П.

Ведущая организация: Институт химии твердого тела УрО РАН

Защита состоится “ ____ ” _____ в ____ часов на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького (620083, Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2006г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Подкорытов А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Словоокисидные фазы являются основной многих материалов современной техники, применяемых в качестве электролитов в топливных элементах, датчиках и газоразрядных мембранах. Предпочтительным материалом для этих устройств является кубически стабилизированный диоксид циркония. Недостаток его применения – высокая рабочая температура порядка 1000°C, что предъявляет серьезные требования к остальным компонентам устройств (материалу электродов, соединителей, газопроводов и т.п.). Дополнительные трудности возникают при обеспечении химической и механической совместимости. Поиск кислородно-ионных проводников с высокими значениями электропроводности при меньших температурах привел к ванадату висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (проводимость при 500°C порядка 10^{-3} См/см). Модифицированные материалы получены путем замещения ванадия другими металлами: Li^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Nb^{5+} и т.д. Общая формула соединений - $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, а все семейство получило в литературе общее название BIMEVOX [1].

Актуальность настоящего исследования определяется отсутствием систематических сведений о механизмах формирования высокопроводящих фаз в соединениях семейства BIMEVOX, наличием пробелов в областях изучения механизмов электропереноса, структурных особенностей соединений и их связи с целевыми характеристиками - высокой кислородной проводимостью.

Представленная работа сосредоточена на комплексном изучении процессов получения и областей устойчивого существования соединений семейства BIMEVOX, их всесторонней структурной аттестации и исследовании электротранспортных характеристик в зависимости от термодинамических параметров среды с использованием комплекса современных физико-химических экспериментальных и расчетных методов.

Работа проводилась в рамках грантов: «Поддержка научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений Минобразования России» (№ А03-2.11-571 2003 г., № А04-2.11-985 2004 г.), Программы Минобразования и науки РФ «Университеты России» (Ур.05.01.039 2004 г., Ур.05.01.439 2005 г.), Программы «Развитие научного потенциала высшей школы» раздел: «Развитие научно-исследовательской работы молодых преподавателей и научных сотрудников, аспирантов и студентов» (№ 49135 2005 г.), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №06-03-32378-а).

Цель работы

Поиск и получение материалов на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, обладающих высокой кислородно-ионной проводимостью; комплексное исследование взаимосвязи процессов получения, областей устойчивости, структуры, электронного строения и свойств твердых растворов семейства BIMEVOX.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих задач:

• Установление особенностей твердофазного синтеза высокопроводящих фаз в соединениях семейства BIMEVOX, отвечающих общей формуле $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, (либо $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5.5-\delta/2}$), где Me - Cu, In, Y, Mn, Fe, Ti, Zr, Nb.

• Структурная аттестация соединений BIMEVOX, изучение областей гомогенности и стабильности фаз.

• Установление характера электропереноса в твердых растворах $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ в зависимости от структурных особенностей материала;

термодинамических параметров среды (T , P_{O_2}) и природы носителя. Проведение поиска наиболее высокопроводящих составов.

У Квантовохимическое моделирование электронного спектра и химической связи β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ для определения взаимосвязи между особенностями электронного спектра, химической связью и транспортными свойствами полиморфных модификаций.

Научная новизна

§ Впервые систематически исследованы процессы фазообразования при синтезе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где Me- Cu, In, Y, Mn, Ti, Zr, Nb, Fe. Проанализированы основные особенности получения твердых растворов различных полиморфных модификаций.

§ Установлены температурные и концентрационные области существования полиморфных модификаций BIMEVOX.

§ Уточнена кристаллическая структура твердых растворов $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{1.95})\text{O}_{10.95}$, $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.6}$, $\text{Bi}_4(\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{1.7})\text{O}_{10.7}$, рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород.

§ Впервые для BIFEVOX изучены равновесные барические зависимости электропроводности образцов в интервале давлений кислорода 0.21 до 10^{-4} атм. Показан кислородно-ионный характер проводимости.

§ Впервые выполнены расчеты электронной структуры и параметров химической связи для фаз β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. На основе анализа полученных данных оценено влияние допирования на стабильность фаз, характер кислородного транспорта у полиморфных модификаций β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Практическое значение работы. Полученные в диссертации данные об особенностях процесса фазообразования $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, кристаллической и электронной структуре полиморфных модификаций $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, характере электропереноса BIMEVOX носят справочный характер и могут быть использованы в статьях и обзорах по данной тематике, при чтении курсов лекций по различным разделам химии твердого тела. Сформулированы режимы синтеза для получения твердых растворов BIMEVOX определенного состава и структуры. Предложен состав BIMEVOX (Me – Nb), обладающий проводящими характеристиками на уровне лучших представителей семейства.

Положения, выносимые на защиту

1. Установленные закономерности фазообразования при синтезе и сформулированные на этой основе оптимальные условия получения полиморфных модификаций $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов BIMEVOX.
2. Уточненные области гомогенности BIMEVOX, механизм образования твердых растворов, температурные и концентрационные (по значению x) области существования полиморфных модификаций.
3. Структура твердых растворов различных полиморфных модификаций BIMEVOX: α - $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{1.95}\text{O}_{10.95}$, γ - $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{1.6}\text{O}_{10.6}$ и γ - $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{10.7}$.
4. Характер и особенности температурных и концентрационных зависимостей проводимости различных полиморфных модификаций твердых растворов. Равновесные барические зависимости электропроводности BIFEVOX, доказывающие кислородно-ионный характер транспорта.
5. Выявленные особенности электронной структуры и химической связи полиморфных модификаций ванадата висмута β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Обоснование преимущественного транспорта ионов кислорода в γ -модификации, оценка

стабильности фаз и возможности допирования ванадата висмута низковалентными катионами.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (г. Москва, 2003); Третьем семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2003); 7 Международном Совещании по «Фундаментальным проблемам ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2004); V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2004); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004» и IV Семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, 2004); Международной научной конференции «Молодежь и Химия» (г. Красноярск, 2004); V Международной конференции молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (г. Самара, 2004); I Международном форуме молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (г. Самара, 2005); XV Международной конференции по химической термодинамике в России (г. Москва, 2005); V Семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2005); XV Менделеевской Школе-конференции молодых ученых (г. Волгоград, 2005); V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Саратов, 2005).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Она изложена на 142 страницах машинописного текста, включая 39 таблиц и 51 рисунок. Список литературы содержит 72 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическое значение работы.

В **первой главе** рассмотрены и проанализированы литературные данные по синтезу, физико-химическим свойствам, возможному механизму проводимости и электронному строению $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов BIMEVOX. Отмечено, что несмотря на имеющиеся публикации, посвященные поиску составов BIMEVOX с максимальным значением кислородной проводимости при возможно низких температурах, единого мнения у исследователей нет. До конца не известны механизмы проводимости, влияние состава, условий получения, структуры, термодинамических параметров (T , P_{O_2}) среды на характер и величину электропроводности. Не уделялось внимания расчетам электронной структуры соединений семейства BIMEVOX. Между тем на этой основе можно анализировать стабильность фаз, механизмы фазовых переходов, и, в конечном счете, механизмы проводимости в сложных оксидах.

Во **второй главе** дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и исследования.

В качестве исходных веществ для синтеза BIMEVOX использовали предварительно прокаленные следующие исходные оксиды: Bi_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Mn_2O_3 , Nb_2O_5 («ос.ч»), V_2O_5 , CuO («ч.д.а.»). Образцы для исследования готовили по стандартной керамической методике. Степень протекания процесса синтеза контролировали рентгенографически.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на рентгеновском автоматизированном дифрактометре DRON-3. Рентгенограмма снята в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta=20-60$ градусов со скоростью 2 град/мин. Вычисление

и уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов выполняли по однозначно проиндентифицированным линиям порошковых рентгенограмм с использованием программы «Celref». Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD.

Прецизионные рентгенографические исследования проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ1 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). В качестве внешнего стандарта использовался кремний с параметром элементарной ячейки $a=5.43094(2)\text{\AA}$. Съемка образцов для полнопрофильного анализа по методу Ритвелда проводилась в сканирующем режиме с шагом 0.02 по 2θ и выдержкой 20 с в точке. Все рентгеновские исследования выполнены в Институте Металлургии УрО РАН. Для уточнения параметров элементарной ячейки и пространственной группы твердых растворов в работе использовался программный пакет LMGP. Уточнение кристаллической структуры проводили с помощью программного пакета Rietica.

Плотность порошков измеряли пикнометрическим методом в этиловом спирте. Емкость пикнометра 1 мл, температура термостатирования 20°C .

Объемную плотность керамических образцов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) проведена в Институте Химии твердого тела УрО РАН в лаборатории структурного и фазового анализа на растровом электронном микроскопе BS-301 (Tesla) с энергодисперсионным анализатором NL 2001A.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполнен в Институте Химии твердого тела УрО РАН на дериватографе Shimadzu DTG-60/60H в температурном интервале $20\text{--}700^\circ\text{C}$. В качестве стандарта использовался оксид алюминия.

Общую электропроводность измеряли двухконтактным методом (измеритель иммитанса E7-15 и нановольтметр B2-38) при частоте 1кГц. Температурный интервал исследования $200\text{--}800^\circ\text{C}$. Показания снимались через 10°C со скоростью охлаждения 2-3 град/мин. Для учета гистерезисных явлений фиксировали значения сопротивления в режиме нагревания с такой же скоростью нагрева ячейки.

Электропроводность при заданной активности кислорода измеряли двухконтактным методом на переменном токе в интервале температур $700\text{--}500^\circ\text{C}$ и давлений кислорода ($\lg P_{\text{O}_2}$ от -0.68 до -4). Точную регулировку парциального давления кислорода в ячейке осуществляли автоматически, используя микропроцессорный регулятор Zirconia 318. Температуру контролировали с помощью терморегуляторов РИФ-2, а сопротивление определяли измерителем иммитанса E7-15.

Квантовохимическое моделирование электронного спектра и химической связи $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ для изучения стабильности, особенностей образования кислородных вакансий и их взаимодействий, влияющих на характеристики ионной проводимости соединений семейства BIMEVOX, выполнено в Институте Химии твердого тела УрО РАН. Методы расчета – неэмпирический линейный метод маффин-тин-орбиталей (ЛМТО) в приближении перекрывающихся атомных сфер (ЛМТО-ПАС), в варианте базисных орбиталей сильной связи, полуэмпирический расширенный метод Хюккеля (PMX) в кластерном и зонном приближении.

Третья глава включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим разделам: исследование особенностей твердофазного синтеза соединений

семейства BIMEVOX; структурные особенности и транспортные свойства некоторых представителей BIMEVOX; квантовохимические расчеты структуры и химической связи β -, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Особенности твердофазного синтеза соединений семейства BIMEVOX

Впервые систематически изучены особенности фазообразования при синтезе твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-6}$, где М - In, Y, Mn, Ti, Zr, Nb Fe. Полученные данные совместно с результатами [1], позволяют установить общие закономерности процессов синтеза соединений семейства BIMEVOX. В системе Bi_2O_3 - V_2O_5 образование $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ фиксируется при 550°C (экзотермический эффект на кривой ДТА). При введении оксидов металлов различной степени окисления (по данным ДТА и РФА), температура начала взаимодействия понижается до 450°C, а при 500°C на рентгенограммах уже фиксируются рефлексы ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Образование фазы $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов на ее основе заканчивается при 700 - 800°C в зависимости от типа оксида. Конечная температура синтеза $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ – 700°C, при ее увеличении на 20-30°C происходит плавление керамики. Введение оксидов металлов, как правило, увеличивает конечную температуру синтеза на десятки градусов.

Фазообразование в изучаемых система идет в несколько последовательно-параллельных стадий, что подтверждает общий сложный характер взаимодействия в слоистых висмутсодержащих перовскитоподобных системах. В системе оксид висмута – оксид ванадия уже на первой стадии образуются промежуточные продукты состава $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ и BiVO_4 , присутствующие вплоть до конца синтеза. Они имеют очень близкие рентгенографические характеристики, однако по совокупности рефлексов на дифракционной картине можно с уверенностью судить о совместном присутствии этих соединений на первых этапах синтеза. Согласно [2], ванадий в $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ имеет степень окисления +4, а сам $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ может быть получен частичным восстановлением BiVO_4 , что может объяснить близость их рентгеновских характеристик.

При введении в шихту оксидов двух-, трехвалентных металлов практически во всех случаях в качестве промежуточных фаз на средних стадиях синтеза образуются ванадаты соответствующих металлов, например, ванадаты меди $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, железа $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ и феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

При исследовании процесса фазообразования $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{11-x}$ обнаружены ванадаты висмута и марганца составов BiVO_4 , $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ и MnVO_3 , Mn_2VO_4 , MnV_2O_6 , оксиды марганца Mn_2O_3 и MnO_2 . Возможны окислительно-восстановительные процессы с участием ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} с одной стороны, и ионов V^{5+} и V^{4+} с другой, что объясняет одновременное присутствие, например, Mn_2VO_4 и MnO_2 .

Как правило, ванадаты висмута с пониженной степенью окисления ванадия зафиксированы лишь в системах, где присутствуют элементы, способные повышать свою степень окисления (Co, Ni, Mn), либо в системе, где оксид двухвалентного металла отсутствует. В системах с оксидами In_2O_3 , Y_2O_3 образуются твердые растворы на основе оксида висмута составов $\text{Bi}_{12}\text{In}_{0.5}\text{O}_{18.75}$ и $\text{Bi}_{35}\text{InO}_{34}$, $\text{Bi}_{7.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{1.32}\text{Y}_{0.65}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$, а также ванадат индия InVO_4 .

Для систем с 4-6-зарядными замещающими катионами, в качестве промежуточных фаз всегда присутствуют сложные оксиды висмута и соответствующих катионов. Это могут быть цирконат $\text{Bi}_{7.38}\text{Zr}_{0.62}\text{O}_{12.31}$, титанаты $\text{Bi}_{24}\text{Ti}_2\text{O}_{40}$, $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$. Все вышеперечисленные фазы достаточно устойчивы при обычных условиях и существуют на диаграммах состояния двойных систем. При

синтезе Ti-замещенного твердого раствора обнаружен самый богатый набор промежуточных фаз, включающих всевозможные двойные оксиды висмута и титана, а также тройной оксид $\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$, представляющий собой нестехиометричный по соотношению висмута и ванадия вариант ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Число различных титанатов висмута увеличивается с ростом значения x . Кроме того, Ti и Zr во время синтеза образуют промежуточные ванадаты TiVO_4 , $\text{TiV}_4\text{O}_{10}$ и ZrV_2O_7 .

При исследовании процессов фазообразования обнаружено, что на формирование симметрии (моноклинная, орторомбическая) не только самого $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, как показано в [3, 4], но и твердых растворов на основе α -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, оказывает влияние чистота исходных оксидов висмута и ванадия.

При введении в исходную смесь оксидов низкозарядных катионов (Fe, Mn, Cu) с частично заполненным внешним d-электронным уровнем, на промежуточных стадиях синтеза формируются низкосимметричные структуры промежуточных фаз (моноклинные $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$). При введении оксидов РЗЭ и 4-6 зарядных катионов (Y, In, Ti, Zr, Nb) с не заполненным или полностью заполненным d-электронным уровнем, на промежуточных стадиях синтеза формируются высокосимметричные промежуточные структуры (гексагональный $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$, тетрагональный $\text{Bi}_{7.38}\text{Zr}_{0.62}\text{O}_{12.31}$).

Согласно [3, 4], $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ в строго стехиометрической форме практически не существует. Он имеет в своем составе примесь BiVO_4 , образуя твердый раствор, что возможно благодаря способности Bi замещать V в его подрешетке. Показано, что примесь BiVO_4 также с неизбежностью присутствует при образовании некоторых твердых растворов BIMEVOX.

Несмотря на сложный характер взаимодействий в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Me}_x\text{O}_y$, как правило, на конечном этапе синтеза при определенных значениях концентрации вводимого допанта, образуется твердый раствор соответствующего состава. Другими словами, ванадат висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ действительно обладает способностью к образованию твердых растворов с замещающими компонентами, отличающимися как по величине заряда от ионов ванадия и висмута, так и по величине ионных радиусов в соответствующей координации. На основании исследования особенностей твердофазного синтеза сформулированы режимы синтеза твердых растворов BIMEVOX.

Структурные особенности и транспортные свойства некоторых представителей семейства BIMEVOX

Катионы многих металлов практически любого зарядового состояния могут замещать ванадий в структуре твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Многие полученные соединения обнаруживают достаточно высокие значения общей электропроводности при температурах порядка 500-700°C. В настоящей работе, на основании предварительного расширенного анализа, для более детального исследования были отобраны наиболее перспективные проводящие системы, где в качестве замещающих компонентов выступают Cu, Fe, Zr, Nb. Для них выполнено комплексное исследование структурных и электропроводящих характеристик как функции состава и термодинамических параметров среды.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{V}_2\text{O}_5$

Твердые растворы $\text{Bi}_{4-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ получены в интервале $0 \leq x \leq 0.25$. Для образцов с $x > 0.25$ на рентгенограммах зафиксированы линии примесных фаз - оксидов

висмута и меди (табл. 1). Структура твердых растворов после конечной стадии синтеза соответствовала орторомбической α -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Для перевода образцов твердых растворов в γ -модификацию их закаляли с температуры 750°C со скоростью охлаждения около 300°C в минуту. Рентгенограммы образцов после закалки отвечали набору рефлексов γ -модификации ванадата висмута. Значения параметров элементарных ячеек, их объема для γ -модификации представлены в табл. 2.

Согласно данным [5], замещающий компонент, входящий в структуру BIMEVOX, чаще всего занимает позиции ванадия в кристаллической решетке. Однако некоторые катионы (например, редкоземельных элементов), могут замещать висмут [6]. Для исследования вариантов дефектной структуры твердых растворов использовали прием сравнения пикнометрической и рентгеновской плотности (рис.1).

Таблица 1.

Модификационные характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$

| твердый р-р | состав, x | Пространственная группа |
|--|----------------------|---|
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ | $0 \leq x \leq 0.25$ | <i>Amam</i> , орторомб. α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ | $x > 0.25$ | — |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ (закаленный) | $0 \leq x \leq 0.25$ | <i>I4/mmm</i> , тетрагон. γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |

Таблица 2.

Значения параметров и объема элементарных ячеек

для твердых растворов γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$

| x | $a \pm 0.002, \text{\AA}$ | $b \pm 0.002, \text{\AA}$ | $c \pm 0.005, \text{\AA}$ | $V \pm 0.20, \text{\AA}^3$ |
|------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 0.05 | 3.921 | 3.921 | 15.441 | 237.45 |
| 0.10 | 3.929 | 3.929 | 15.368 | 237.20 |
| 0.15 | 3.923 | 3.923 | 15.493 | 238.36 |
| 0.20 | 3.930 | 3.930 | 15.500 | 239.41 |
| 0.25 | 3.924 | 3.924 | 15.564 | 239.65 |

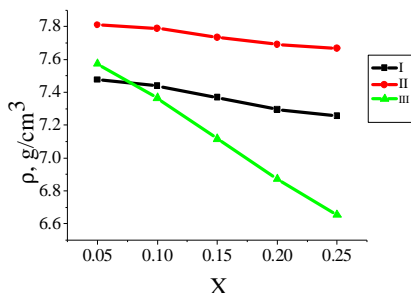


Рис. 1. Зависимость рентгеновской и пикнометрической плотности от состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$
 I - пикнометр. плотность
 II - рентген. пл-ть (модель 1)
 III - рентген. пл-ть (модель 2)

Рентгеновскую плотность для твердых растворов рассчитывали, исходя из двух предположений.

Модель 1: замещение ванадия медью в его подрешетке с реализацией условия электронейтральности $3[\text{Cu}^{3+}] = 2[\text{V}^{5+}]$.

Модель 2: замещение висмута медью с реализацией условия электронейтральности $[Cu_{Bi}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$.

Из рисунка виден практически параллельный ход зависимостей рентгеновской плотности, рассчитанной по модели 1, и пикнометрической плотности, что свидетельствует в пользу реализации процесса замещения атомами меди атомов ванадия в ванадий-кислородных полиэдрах. Данный вывод согласуется с результатами работ, где рассматривались возможные замещения в BICUVOX [3, 4]. В пользу модели 1 говорит и ход зависимостей параметров элементарной ячейки от состава. Небольшой рост параметров согласуется с заменой катиона меньшего размера (V) на катион большего размера (Cu). Меньшие значения пикнометрической плотности по сравнению с рентгеновской плотностью, свидетельствуют о возможности присутствия в структуре $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$ достаточно большого количества кислородных вакансий. Это может быть следствием частичного восстановления ванадия до степени окисления +4 [4].

Кристаллическая структура, координаты атомов (табл. 3), расстояния металл-кислород для образца $Bi_4(Cu_{0.3}V_{1.7})O_{10.55}$ уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Таблица 3.

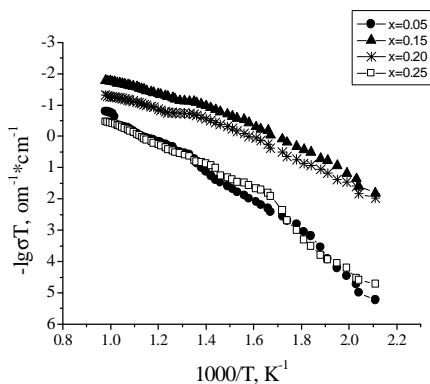
Структурные параметры соединения $Bi_4(Cu_{0.3}V_{1.7})O_{10.55}$
Пр.гр. $I4/mmm$ $a=3.922(1)\text{\AA}$, $c=15.549(3)\text{\AA}$, $V=239.24(3)\text{\AA}^3$

| Атом | Позиция | x/a | y/b | z/c | Заселен. | B_{iso} |
|------|---------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Bi | 4e | 0(0) | 0(0) | 0.331(1) | 0.99 | 0.43 |
| V\Cu | 8i | 0.099(1) | 0(0) | 0(0) | 0.32/0.16 | 0.26 |
| O1 | 4d | 0(0) | 0.5(0) | 0.25(0) | 0.87 | 1.48 |
| O2 | 16n | 0(0) | 0.588(2) | 0.534(2) | 0.81 | 0.41 |
| O3 | 16n | 0(0) | 0.215(2) | 0.098(2) | 1.04 | 0.41 |

$R_p=12.7\%$, $R_{wp}=16.1\%$, $R_{exp}=10.9\%$, $GOF=0.88$ $R_B=7.5\%$

Температурные зависимости электропроводности составов $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$ представлены на рис.2. Для характеристики образцов методом гидростатического взвешивания определена объемная плотность и полная пористость $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$. Среднее значение пористости составило 11.5%.

На зависимостях $-\lg(\sigma T) \cdot 10^3/T$ для $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$ с минимальным содержанием введённой примеси - меди ($x=0.05$) фиксируется переход в области температур 470-400°C, который соответствует полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \beta$ ванадата висмута, при охлаждении заторможенному по кинетическим причинам. Наблюдаемый переход в области 340-390°C соответствует полиморфному превращению $\beta \rightarrow \alpha$ ванадата висмута. Для остальных составов при температурах 520-440°C для $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$ наблюдаются характерные переходы от прямолинейного высокотемпературного к прямолинейному низкотемпературному участку. Этот перегиб соответствует полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \beta$ ванадата висмута. Наличие переходов такого типа при нагревании и охлаждении подтверждено результатами ДТА. С ростом x , ход зависимостей в высокотемпературной области сглаживается.



На температурных зависимостях электропроводности снятых в режиме нагревания-охлаждения во всех случаях фиксируется петля гистерезиса. При этом кривая нагревания имеет непрямолинейный характер, а кривая охлаждения с ростом содержания меди приобретает прямолинейный вид.

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$

Сопоставление результатов по электропроводности и ДТА с данными по структуре твердых растворов приводит к выводу: закалка образцов сохраняет γ -модификацию при комнатной температуре; медленное нагревание и охлаждение образцов возвращает образцы в равновесные модификации. На рис. 3 приведены зависимости проводимости от состава твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$.

Из сопоставления экспериментальных результатов следует, что введение меди в ванадат висмута стабилизирует высокопроводящую γ -фазу при высокой температуре, а путем закалки и при комнатной температуре.

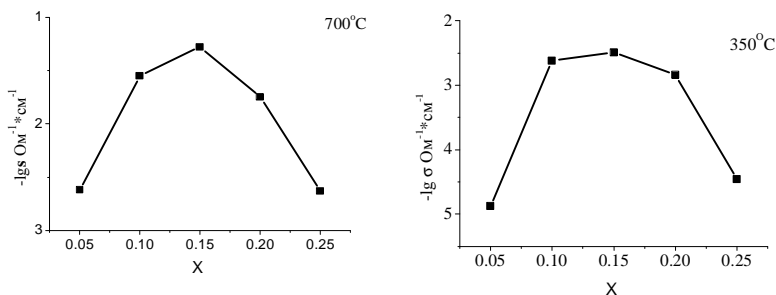


Рис.3. Зависимости электропроводности $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ от содержания допанта

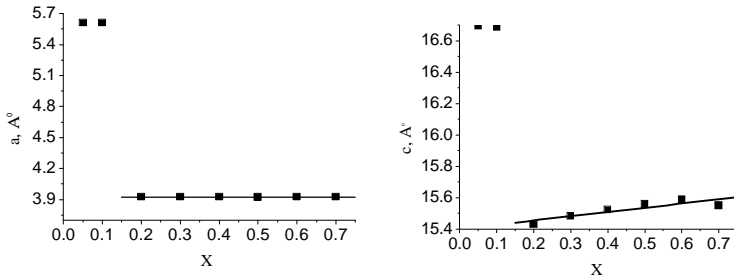
Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$

В изученной концентрационной области существует непрерывный ряд твердых растворов двух структурных модификаций (табл. 4). По результатам РФА рассчитаны параметры элементарной ячейки $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$, зависимости параметров a и c от состава представлены на рис.4.

Таблица 4.

Модификационные характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$

| твёрдый р-р | Состав, x | Пространственная группа |
|---|-------------------------|--|
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ | $0 \leq x \leq 0.10$ | $C2/m$, монокл. α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ | $0.20 \leq x \leq 0.70$ | $I4/mmm$, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ | $x > 0.70$ | - |

Рис.4. Зависимость параметров a и c элементарных ячеек от состава твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$

Для исследования вариантов дефектной структуры твердых растворов BIFEVOX использован прием сравнения пикнометрической и рентгеновской плотности. Ход зависимостей, аналогичный системе BICUVOX, приводит к выводу о замещении ванадия атомами железа в ванадий-кислородных полиэдрах.

Так как установлено существование двух областей твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$, с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда выполнено уточнение структур α - $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{1.95})\text{O}_{10.95}$ и γ - $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.60}$. (табл. 5-6, рис.3-4), рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород.

Таблица 5.

Структурные параметры соединения $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{1.95})\text{O}_{10.95}$

Пр.гр. $C2/m$ (12) $a=5.602(1)\text{\AA}$, $b=15.313(3)\text{\AA}$, $c=16.583(3)\text{\AA}$, $\beta=89.96$ (1),
 $V=1422.71(11)\text{\AA}^3$.

| Атом | Позиция | x/a | y/b | z | Заселенность | B_{iso} |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------------|------------------|
| Bi(1) | 4g | 0.0000 | 0.3370 | 0.0000 | 0.509 | 0.60 |
| Bi(2) | 8j | 0.9948 | 0.3307 | 0.3283 | 1.008 | 0.84 |
| Bi(3) | 4h | 0.0000 | 0.1675 | 0.5000 | 0.489 | 1.73 |
| Bi(4) | 8j | 0.0365 | 0.1730 | 0.1676 | 1.003 | 0.90 |
| V\Fe(1) | 2a | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.274 | 0.92 |
| V\Fe(2) | 4i | 0.9405 | 0.0000 | 0.3614 | 0.550 | 0.57 |
| V\Fe(3) | 4i | 0.6309 | 0.0000 | 0.5280 | 0.315 | 1.17 |
| V\Fe(4) | 4i | 0.5959 | 0.0000 | 0.1702 | 0.399 | 0.47 |
| O(1) | 8j | 0.2263 | 0.2619 | 0.0823 | 1.432 | 0.60 |
| O(2) | 8j | 0.2631 | 0.2479 | 0.4140 | 0.781 | 0.60 |
| O(3) | 8j | 0.2248 | 0.2438 | 0.4174 | 1.126 | 0.60 |
| O(4) | 4i | 0.1239 | 0.0000 | 0.0547 | 0.764 | 0.60 |
| O(5) | 8j | 0.2657 | 0.0664 | 0.4191 | 0.342 | 0.60 |
| O(6) | 4i | 0.4041 | 0.0000 | 0.7733 | 0.491 | 3.04 |
| O(7) | 4i | 0.5935 | 0.0000 | 0.0911 | 0.499 | 0.60 |

| | | | | | | |
|-------|----|--------|--------|--------|-------|------|
| O(8) | 4i | 0.5186 | 0.0000 | 0.3620 | 0.435 | 0.60 |
| O(9) | 8j | 0.8317 | 0.0746 | 0.7304 | 0.557 | 0.60 |
| O(10) | 8j | 0.2159 | 0.0745 | 0.9338 | 0.540 | 0.60 |
| O(11) | 8j | 0.1133 | 0.0765 | 0.3179 | 0.784 | 0.60 |
| O(12) | 8j | 0.7463 | 0.9239 | 0.2296 | 1.029 | 0.60 |
| O(13) | 4h | 0.0000 | 0.4036 | 0.5000 | 0.467 | 0.60 |

$$R_p = 15.28\%, R_{wp} = 21.12\%, R_{exp} = 6.77\%, R_B = 8.47\%$$

Таблица 6.

Структурные параметры соединения $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10}$.
Пр.гр. $I4/mmm$ $a=3.921(1)\text{\AA}$, $c=15.519(3)\text{\AA}$, $V=238.59(3)\text{\AA}^3$

| Атом | Позиция | x/a | y/b | z/c | Заселенность | B_{iso} |
|------|---------|----------|-----------|----------|--------------|-----------|
| Bi | 4e | 0(0) | 0(0) | 0.332(1) | 1.10 | 1.01 |
| V/Fe | 8i | 0.094(1) | 0(0) | 0(0) | 0.40/0.10 | 0.61 |
| O1 | 4d | 0(0) | 0.5(0) | 0.25(0) | 0.96 | 1.18 |
| O2 | 16n | 0(0) | 0.598 (2) | 0.534(2) | 0.90 | 0.64 |
| O3 | 16n | 0(0) | 0.212 (2) | 0.098(2) | 1.03 | 1.02 |

$$R_p = 13.00\%, R_{wp} = 17.05\%, R_{exp} = 8.0\%, \text{GOF} = 0.93, R_B = 7.7\%$$

Относительно высокие R-факторы связаны с неопределенностью в определении кристаллографических параметров кислорода (координаты атомов, заселенности позиций, тепловых факторов) по данным рентгенографии. Это определяется небольшим атомным фактором рассеяния кислорода, т.к. сечение рассеяния кислорода сравнимо с сечением рассеяния металлов.

Структура $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.6}$ представлена на рис.5 – 6.

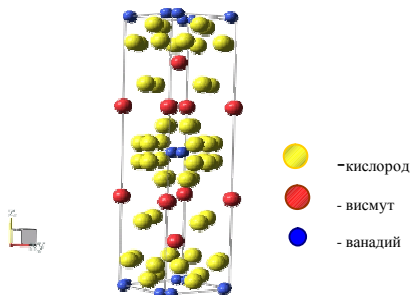


Рис.5. Структура $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.6}$

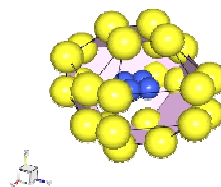


Рис. 6. Кислородное окружение ванадия (железа) в $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.6}$.

Методом гидростатического взвешивания определена объемная плотность и полная пористость образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ (табл. 7). Для оценки состояния поверхности и размера зерен использовали РЭМ. На рис. 7 представлены микрофотографии таблетированного $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.6}$.

Размер зерна находится в диапазоне 40-70 μm , средний размер частиц 51.45 μm . Столь значительные размеры зерен могут явиться следствием постадийного твердофазного синтеза с выдержкой образцов на конечной стадии синтеза более десяти часов. Связь размеров зерен с условиями получения VIMEVOX отмечена в [7]: если образцы находятся 10-12 часов при 800°C, то размер зерен 30-60 μm , если 30

минут при 750°C, размер зерен 5-10 мкм, но в данных условиях проблематично получить однофазный образец.

Таблица 7.
Значения объемной плотности и
полной пористости $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$

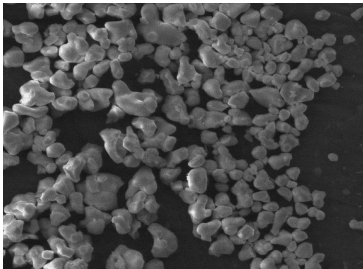


Рис.7. РЭМ образца $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.6}$

| x | $P_{\text{пикн}}, \text{г/см}^3$ | $\rho_0, \text{г/см}^3$ | $\Pi, \%$ |
|------|----------------------------------|-------------------------|-----------|
| 0.05 | 7.23 | 5.48 | 24.20 |
| 0.10 | 7.44 | 5.24 | 29.57 |
| 0.20 | 7.38 | 5.51 | 25.34 |
| 0.30 | 7.32 | 4.39 | 40.03 |
| 0.40 | 7.26 | 4.54 | 37.46 |
| 0.50 | 7.21 | 5.36 | 25.66 |
| 0.60 | 7.17 | 4.89 | 31.80 |
| 0.70 | 7.15 | 4.73 | 33.85 |

Для всех составов исследованы температурные зависимости электропроводности, электрофизические характеристики представлены в табл.8. На температурных зависимостях проводимости, снятых в режиме нагревания-охлаждения, наблюдаются гистерезисные явления для образцов с малыми концентрациями допанта.

Таблица 8.

Электрофизические характеристики
твёрдых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$

| x | $\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | | $E_{\text{акт}}\pm 0.01, \text{эВ}$ | |
|------|---|--------------------|-------------------------------------|-----------|
| | 350°C | 800°C | 300-400°C | 700-800°C |
| 0.05 | $6.5\cdot 10^{-5}$ | $1.2\cdot 10^{-2}$ | 0.79 | 0.38 |
| 0.10 | $2.2\cdot 10^{-5}$ | $8.0\cdot 10^{-2}$ | 0.48 | 0.46 |
| 0.20 | $1.7\cdot 10^{-5}$ | $3.7\cdot 10^{-2}$ | 0.86 | 0.60 |
| 0.30 | $1.6\cdot 10^{-5}$ | $1.0\cdot 10^{-2}$ | 0.93 | 0.80 |
| 0.40 | $5.4\cdot 10^{-6}$ | $3.5\cdot 10^{-3}$ | 0.89 | 0.76 |
| 0.50 | $7.5\cdot 10^{-6}$ | $4.8\cdot 10^{-3}$ | 0.88 | 0.64 |
| 0.60 | $3.6\cdot 10^{-6}$ | $1.4\cdot 10^{-3}$ | 0.95 | 0.75 |
| 0.70 | $1.4\cdot 10^{-6}$ | $2.6\cdot 10^{-3}$ | 0.97 | 0.82 |

Для состава при $x=0.05$ на зависимостях фиксируется прямой переход $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha$. Причем, при нагревании верхний предел стабильности α - модификации значительно выше, чем при охлаждении. Также имеется значительная разница по температурам $\gamma \leftrightarrow \beta$ перехода при нагревании и охлаждении. При нагревании происходит сужение области существования β -модификации, а при охлаждении ее значительное расширение. У состава с $x=0.10$, петля гистерезиса уменьшается, и при охлаждении фактически наблюдается $\gamma \rightarrow \alpha$ переход. Он представлен двумя прямолинейными участками с температурой перехода около 520°C. Начиная с состава $x=0.20$, фиксируется типичная прямолинейная Аррениусовская зависимость для γ - стабилизированных соединений, как при нагревании, так и при охлаждении. При $x\geq 0.6$ значение проводимости практически перестает зависеть от концентрации допанта. Данные по электропроводности соответствуют концентрационным интервалам существования α - и γ -модификаций.

Таким образом, установлена область стабильности $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$, как по концентрации допанта ($x=0.2-0.7$), так и по температуре (от комнатной до 800°C). Для получения дополнительной информации о фазовых переходах $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ были проведены дифференциально-термические исследования. На кривых ДТА образцов с малыми содержаниями допанта фиксируются тепловые эффекты, отвечающие $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha$ переходам. У образцов с большими концентрациями допанта эффектов не наблюдается. Среди изученных твердых растворов наибольшей проводимостью обладают твердые растворы с $x \leq 0.30$.

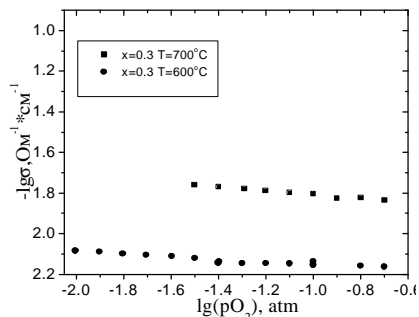


Рис. 8. Барические зависимости проводимости для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_{10.70}$

Для некоторых $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ сняты зависимости проводимости от парциального давления кислорода при нескольких температурах. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты для состава с $x=0.3$. При $700-600^\circ\text{C}$ в изученной области давлений проводимость практически не зависит от P_{O_2} , что свидетельствует в пользу кислородно-ионного характера электропереноса в BIFEVOX.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$

В изученной концентрационной области существует непрерывный ряд твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ (табл.9). Значения параметров элементарной ячейки представлены в табл.10.

Таблица 9.

Модификационные характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$

| твёрдый р-р | Состав, x | Пространственная группа |
|---|---------------------------|---|
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ | $0.025 \leq x \leq 0.075$ | $Aba\ 2$, орторомб. $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ | $0.125 \leq x \leq 0.175$ | $I4/mmm$, тетрагон. $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ | $x = 0.10$ | орторомб. $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ | $x > 0.175$ | - |

Таблица 10.

Рентгенографические характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$

| x | $a \pm 0.001 \text{ \AA}$ | $b \pm 0.002 \text{ \AA}$ | $c \pm 0.003 \text{ \AA}$ | $V \pm 0.5 \text{ \AA}^3$ |
|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0.025 | 5.529 | 5.604 | 15.292 | 473.8 |
| 0.05 | 5.532 | 5.602 | 15.320 | 474.8 |
| 0.075 | 5.537 | 5.600 | 15.343 | 475.7 |
| 0.125 | 3.940 | 3.940 | 15.442 | 239.8 |
| 0.15 | 3.942 | 3.942 | 15.454 | 240.2 |
| 0.175 | 3.946 | 3.946 | 15.446 | 240.6 |

На основании рентгеновских данных установлено, что граница области существования $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ находится при $x=0.175$. Впервые четко обозначены

концентрационные пределы для α - и γ -модификаций твердых растворов при комнатной температуре (табл.9).

Для исследования вариантов дефектной структуры твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ использовали прием сравнения пикнометрической и рентгеновской плотности. Для данной системы результаты аналогичны таковым для систем Bi_2O_3 - CuO (Fe_2O_3)- V_2O_5 , что свидетельствует в пользу реализации процесса замещения атомами циркония атомов ванадия в ванадий-кислородных полиэдрах.

Общий вид температурных зависимостей электропроводности для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ является типичным для семейства BIMEVOX. Электрофизические характеристики представлены в табл.11. На зависимостях $\lg \sigma - 10^3/T$ фиксируются перегибы от прямолинейных высокотемпературных к прямолинейным низкотемпературным участкам, что соответствует полиморфным превращениям $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$.

Таблица 11.

Электрофизические характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$

| x, состав | $\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | | Е акт. ± 0.01 , эВ | | |
|-----------|---|----------------------|------------------------|-----------|-----------|
| | 450°C | 750°C | 800-550°C | 500-400°C | 350-200°C |
| 0.025 | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | $6.2 \cdot 10^{-2}$ | 0.27 | 1.01 | 0.73 |
| 0.05 | $2.45 \cdot 10^{-3}$ | $3.63 \cdot 10^{-2}$ | 0.21 | 0.98 | 1.42 |
| 0.075 | $3.09 \cdot 10^{-3}$ | $6.03 \cdot 10^{-2}$ | 0.42 | 1.17 | - |
| 0.10 | $8.91 \cdot 10^{-5}$ | $4.57 \cdot 10^{-3}$ | 0.99 | 1.17 | - |
| 0.125 | $1.41 \cdot 10^{-4}$ | $5.49 \cdot 10^{-3}$ | 0.99 | 1.13 | - |
| 0.15 | $2.88 \cdot 10^{-4}$ | $1.05 \cdot 10^{-2}$ | 0.98 | - | - |
| 0.175 | $1.35 \cdot 10^{-3}$ | $1.66 \cdot 10^{-2}$ | 0.82 | - | - |

В области малых концентраций допанта ($x=0.025-0.05$) фиксируются типичные полиморфные превращения $\gamma \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ твердых растворов. При увеличении содержания циркония температурный диапазон существования β - модификации сужается. Для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$ при $x=0.075-0.125$ наблюдается прямое полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ (с увеличением содержания вводимого допанта температура фазового перехода сдвигается в более низкотемпературную область). При $x=0.15-0.175$ наблюдается типичная Аррениусовская прямолинейная ниспадающая зависимость, характерная для стабилизированных γ -модификаций BIMEVOX, что подтверждает концентрационную область стабильности γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-3x}$. Независимое определение температур фазовых переходов выполнено с помощью ДТА.

Наибольшей проводимостью среди изученных соединений обладает твердый раствор с добавкой циркония $x=0.075$.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5$

Твердые растворы состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ получены в интервале $0 \leq x \leq 0.275$ (табл.12). Значения параметров элементарной ячейки представлены в табл. 13.

Таблица 12.

Модификационные характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$

| твердый p-p | Состав, x | Пространственная группа |
|---|---------------------------|---|
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ | $0.025 \leq x \leq 0.15$ | Aba2, орторомб. α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |
| $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ | $0.175 \leq x \leq 0.275$ | I4/mmm, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ |

Таблица 13.
Рентгенографические характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$

| x | $a \pm 0.001 \text{ \AA}$ | $b \pm 0.002 \text{ \AA}$ | $c \pm 0.003 \text{ \AA}$ | $V \pm 0.5 \text{ \AA}^3$ |
|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0.025 | 5.550 | 5.550 | 15.531 | 478.5 |
| 0.05 | 5.571 | 5.544 | 15.448 | 477.2 |
| 0.075 | 5.600 | 5.535 | 15.343 | 475.6 |
| 0.10 | 5.601 | 5.534 | 15.329 | 475.1 |
| 0.125 | 5.605 | 5.533 | 15.292 | 474.3 |
| 0.15 | 5.626 | 5.527 | 15.209 | 473.0 |
| 0.175 | 3.904 | 3.904 | 15.726 | 239.7 |
| 0.20 | 3.905 | 3.905 | 15.729 | 239.9 |
| 0.225 | 3.906 | 3.906 | 15.731 | 240.1 |
| 0.25 | 3.909 | 3.909 | 15.745 | 240.6 |
| 0.275 | 3.911 | 3.911 | 15.762 | 241.1 |

На основании рентгеновских данных установлено, что граница области существования орторомбического $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ находится при $x=0.15$, а γ -модификации при $x \geq 0.175$, что согласуется с результатами работы [5].

Замещение в подрешетке ванадия на Nb подтверждается результатами измерения пикнометрической плотности твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ и сравнения ее с рентгеновской плотностью. Методом гидростатического взвешивания определена объемная плотность и полная пористость образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$. Температурные зависимости электропроводности $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ представлены на рис.9, а электрофизические характеристики в табл.14.

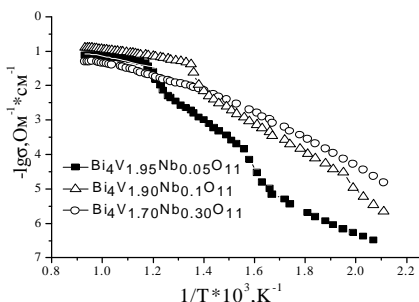


Рис.9. Температурные зависимости электропроводности для некоторых твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$

Кривые $\lg \sigma - 10^3/T$ для образцов с малым содержанием допанта иллюстрируют типичные для BIMEVOX зависимости с перегибами, соответствующими полиморфным превращениям. Для стабилизированной γ -модификации ход зависимости прямолинейный. Наибольшей проводимостью среди изученных соединений обладают твердые растворы с добавкой ниобия $x=0.05$ и $x=0.175$.

Таблица 14.
Электрофизические характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$

| x | $\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | | $E \text{ акт.} \pm 0.01, \text{ эВ}$ | | |
|-------|--|----------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|
| | 450°C | 750°C | 800-550°C | 550-400°C | 400-200°C |
| 0.025 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $7.24 \cdot 10^{-2}$ | 0.19 | 1.19 | 0.73 |
| 0.05 | $1.05 \cdot 10^{-2}$ | $1.20 \cdot 10^{-1}$ | 0.25 | - | 0.98 |
| 0.075 | $9.55 \cdot 10^{-3}$ | $1.05 \cdot 10^{-1}$ | 0.27 | - | 0.99 |
| 0.10 | $6.92 \cdot 10^{-3}$ | $1.0 \cdot 10^{-1}$ | 0.30 | - | 1.02 |
| 0.125 | $1.55 \cdot 10^{-3}$ | $7.94 \cdot 10^{-2}$ | 0.39 | - | 0.92 |

| | | | | | |
|-------|----------------------|----------------------|------|---|------|
| 0.15 | $8.13 \cdot 10^{-3}$ | $4.90 \cdot 10^{-2}$ | 0.47 | - | 0.91 |
| 0.175 | $2.63 \cdot 10^{-2}$ | $2.24 \cdot 10^{-1}$ | 0.40 | - | - |
| 0.20 | $7.14 \cdot 10^{-3}$ | $4.98 \cdot 10^{-2}$ | 0.42 | - | - |
| 0.225 | $2.61 \cdot 10^{-4}$ | $1.21 \cdot 10^{-2}$ | 0.98 | - | - |
| 0.25 | $5.81 \cdot 10^{-4}$ | $2.11 \cdot 10^{-2}$ | 0.93 | - | - |
| 0.275 | $1.44 \cdot 10^{-5}$ | $5.52 \cdot 10^{-3}$ | 0.99 | - | - |

Квантово - химические расчеты структуры и химической связи ванадата висмута

Проведены исследования особенностей химических взаимодействий в структуре β -, γ -полиморфных модификаций недопированного ванадата висмута с помощью расширенного метода Хюккеля. Результаты расчетов заселенностей перекрывания кристаллических орбиталей для β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, характеризующих ковалентную составляющую химической связи, показали, что прочность связи повышается в ряду $\text{Bi-V} \rightarrow \text{Bi-O} \rightarrow \text{V-O}$, достигая своего максимального значения для V-O. Средняя заселенность связи Bi-O в β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ примерно одинакова и составляет 0.10. Среднее значение заселенности связи V-O для β -фазы в 1.3 раза выше, чем для γ -модификации. Результаты расчетов полной энергии совпадают с результатами анализа химической связи. Полная энергия понижается по абсолютной величине в направлении от β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (-1822.5060 эВ) к γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (-1817.6793 эВ), что соответствует экспериментальной тенденции понижения стабильности рассматриваемых фаз.

Результаты расчетов суммарных малликовских заселенностей перекрывания (СМЗП) связей ближайшего координационного окружения неэквивалентных атомов кислорода ванадий-кислородного блока в ванадатах висмута показали минимальные значения СМЗП для атомов кислорода γ -фазы. Слабое связывание кислорода в γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ свидетельствует о предпочтительности кислородного транспорта в тетрагональной структуре ванадата висмута по сравнению с орторомбической β -модификацией.

Результаты расчетов показывают возможность существования области гомогенности для данных фаз и возможность их допирования низковалентными катионами. Наличие антисвязывания 3dV и 2pO вблизи уровня Ферми на кривых малликовских заселенностей перекрывания связей V-O (рис.10) позволяет объяснить возможность допирования данных фаз более низковалентными катионами. При их введении в позицию ванадия уровень Ферми будет сдвигаться в более низкоэнергетическую область, а антисвязывающий вклад 3dV и 2pO – состояний в химическую связь V-O понижаться. Таким образом, допирование будет способствовать повышению стабильности структуры ванадатов висмута.

На основе РМХ с целью выяснения особенностей ионного транспорта γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ выполнен анализ химических взаимодействий. Наблюдается локальное упрочнение связей Nb-O (первая координационная сфера атома Nb) по сравнению со связями V-O в γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

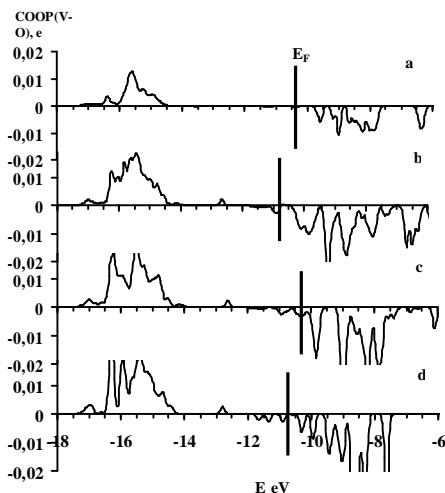


Рис. 10. Малликеновские заселенности перекрывания связи V-O для β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (a) и γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (b-d) с разной конфигурацией кислородных вакансий.

b) конфигурация – октаэдр + квадратная призма

c) конфигурация – октаэдр + тетраэдр

d) конфигурация – 2 тригональные бипирамиды

Во второй координационной сфере атомов Nb наблюдается небольшое ослабление взаимодействий V-O(2) по сравнению с незамещенным γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, прочность взаимодействий второй и третьей координационной сферы атомов Nb практически не меняется. Введение оксида ниобия в структуру γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ приводит к повышению доли атомов кислорода O(2), участвующих в ионном транспорте, что, вероятно, является причиной экспериментально наблюдаемого повышения проводимости Nb-замещенных твердых растворов.

Заключение

Проведенное исследование вносит определенный вклад в понимание механизмов формирования высокопроводящих модификаций кислородно-ионных проводников семейства BIMEVOX. Детальное изучение процессов фазообразования при синтезе $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ позволило провести анализ особенностей синтеза твердых растворов с различными замещающими компонентами:

- При введении оксидов двух-, трех- валентных Me практически во всех случаях в качестве промежуточных фаз на средних стадиях синтеза образуются ванадаты соответствующих металлов.

- Ванадаты висмута с пониженной степенью окисления ванадия зафиксированы в тех системах, где есть элементы, способные повышать свою степень окисления (Co, Ni, Mn), либо в системе без оксида двухвалентного металла.

- Для систем с 4-6-валентными замещающими Me в качестве промежуточных фаз присутствуют сложные оксиды висмута и соответствующих Me.

- Независимо от типа допанта, формирование твердых растворов проходит через стадию образования ванадатов BiVO_4 , либо $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$. Ванадат висмута BiVO_4 , кроме того, является основной примесью в неоднородных образцах.

- Несмотря на сложный характер взаимодействий в изучаемых системах, включающий ряд последовательно-параллельных стадий, на конечном этапе синтеза при соответствующих концентрациях металла образуются твердые растворы, относящиеся к одной из возможных полиморфных модификаций ванадата висмута. На этой основе сформулированы оптимальные условия получения различных по составу твердых растворов BIMEVOX.

Изучение особенностей структуры и свойств твердых растворов BIMEVOX, где ME – катионы с зарядом от +2 до +5 (Cu, Fe, Zr, Nb), проведено по схеме:

1) установление областей гомогенности твердых растворов и механизма замещения;

2) установление областей устойчивого существования полиморфных модификаций;

3) выявление особенностей структуры BIMEVOX;

4) исследование общей электропроводности твердых растворов как функции состава, структуры, термодинамических параметров среды.

Обобщая результаты, отметим следующие особенности:

- Область гомогенности твердых растворов в основном ограничена величиной $x \leq 0.30$. Даже изовалентное замещение (Nb) не приводит к образованию протяженных твердых растворов. Исключение составляет серия образцов BIFEVOX. Возможно, основную роль играет, в соответствии с правилами изоморфизма, наибольшая близость радиусов ионов ванадия и железа по сравнению с радиусами других ионов ($r_{V^{5+}} = 0.54 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}}(VI) = 0.55 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}}(IV) = 0.49 \text{ \AA}$, $r_{Nb^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$, $r_{Zr^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{Cu^{2+}} = 0.63 \text{ \AA}$), с учетом возможного положения железа как в окта-, так и в тетраэдрической координации.

- α -модификация твердых растворов при комнатной температуре устойчива при малых концентрациях допанта – в среднем до $x=0.15$. Твердые растворы в α -модификации во всех случаях, кроме BIFEVOX, кристаллизуются в орторомбической сингонии, пространственная группа *Aba2* или *Amam*. Для BIFEVOX характерна моноклинная модификация *C2/m*.

- γ -модификация твердых растворов устойчива при комнатной температуре в достаточно узком интервале концентраций, в среднем от $0.125 \leq x \leq 0.25$. Исключение - BIFEVOX, где область устойчивости простирается от $0.20 \leq x \leq 0.70$. Высокотемпературная γ -модификация твердых растворов описывается в пространственной группе *I4/mmm* с тетрагональной элементарной ячейкой.

- Перевод в γ -модификацию, сохраняющуюся при комнатной температуре, α -модификации твердых растворов или смеси модификаций с помощью метода закалки возможен только в некоторых случаях, в частности, для системы BICUVOX. Медленное нагревание или охлаждение возвращает образцы в равновесные модификации.

- Наиболее высокие значения общей электропроводности σ_{\max} зафиксированы у твердых растворов с концентрацией допанта x , соответствующей либо нижнему пределу формирования γ -модификации, либо верхнему пределу орторомбической α -или β -фазы, если разница между величинами параметров a - b незначительна (порядка $\sim 0.02 \text{ \AA}$).

- Наиболее перспективными как по значению проводимости, так и плотности спеченной керамики для использования в качестве твердых электролитов являются твердые растворы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$.

Анализ электронных спектров и химической связи полиморфных модификаций ванадата висмута совместно со структурными и электрофизическими данными объяснил наличие преимущественного транспорта кислорода в γ -модификации и возможность допирования ванадата висмута низковалентными катионами.

Согласно РМХ расчетам, введение оксида ниобия в структуру $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ приводит к повышению доли атомов кислорода O(2), участвующих в ионном

транспорте за счет ослабления взаимодействий V-O(2) по сравнению с незамещенным γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Выводы

1. Проведен синтез и исследована последовательность фазообразования для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$, где M- Cu, In, Y, Mn, Ti, Zr, Nb ($x=0.1-0.3$), Fe ($x=0.1-0.7$).

а. По данным ДТА и РФА установлены начальные (450-500°C), конечные (700-800°C) температуры взаимодействия и последовательность фазообразования в $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворах на его основе. Проанализированы особенности синтеза твердых растворов с различными замещающими компонентами.

б. При введении низковалентных катионов, с частично заполненным внешним d-электронным уровнем, на промежуточных стадиях синтеза формируются низкосимметричные структуры. При введении же РЗЭ и 4-6 зарядных катионов, с не заполненным или полностью заполненным d-электронным уровнем, на промежуточных стадиях синтеза формируются высокосимметричные структуры.

с. На формирование моноклинной или орторомбической симметрии α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов на его основе влияет чистота используемых оксидов висмута и ванадия.

д. В большинстве изученных систем на конечном этапе синтеза образуется твердый раствор зашихтованного состава. По совокупности результатов очевидно, что ванадат висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ действительно обладает способностью к образованию твердых растворов с замещающими компонентами, отличающимися как по величине заряда от ионов ванадия и висмута, так и по величине ионных радиусов в соответствующей координации.

2. С помощью метода РФА, дифференциально-термического анализа, изучения зависимостей "свойство-состав" установлены и подтверждены границы областей гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$, температурные и концентрационные (по значению x) области существования полиморфных модификаций. Показан механизм образования твердых растворов путем замещения ванадия на соответствующий катион в ванадий-кислородных полиэдрах.

3. С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда уточнена структура некоторых полиморфных модификаций твердых растворов: α -модификации - $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{1.95})\text{O}_{10.95}$, γ -модификации - $\text{Bi}_4(\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{1.6})\text{O}_{10.6}$ и $\text{Bi}_4(\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{1.7})\text{O}_{10.7}$. Рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород, построена картина структуры.

4. Изучены электрофизические свойства керамических материалов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ как функция состава твердого раствора, термодинамических параметров среды:

а. Установлены характер и особенности температурных зависимостей проводимости различных полиморфных модификаций твердых растворов

б. Выявлены особенности зависимости проводимости твердых растворов от состава. Наибольшей проводимостью среди изученных соединений обладает твердый раствор с добавкой ниобия $x=0.175$. Значения удельной электропроводности твердых растворов, допированных ниобием, при высоких температурах близки к наиболее высоким величинам, полученным для семейства BIMEVOX. Соединение $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{11}$ является перспективным для дальнейшего исследования.

с. Значения проводимости орторомбических α -модификаций некоторых твердых растворов сопоставимы с полученными значениями для γ -модификаций BIMEVOX.

д. Для BIFEVOX изучены равновесные барические зависимости электропроводности образцов в интервале давлений кислорода 0.21 до 10^{-2} атм. Показан кислородно-ионный характер проводимости.

5. С помощью линейного метода ЛМТО в приближении сильной связи и полумпирического метода Хюккеля изучены особенности электронной структуры и химической связи полиморфных модификаций ванадата висмута: β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Для обеих фаз получен спектр полупроводникового типа. Наблюдаются сильные взаимодействия V-O, менее прочные связи Bi-O и слабые взаимодействия Bi-V в структуре ванадатов. Полная энергия понижается по абсолютной величине в направлении от β - к γ -фазе, что соответствует понижению их стабильности. Получены принципиально новые сведения, необходимые для понимания транспортных характеристик полиморфных модификаций β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Анализ электронных спектров и химической связи полиморфных модификаций ванадата висмута объяснил наличие преимущественного транспорта кислорода в γ -модификации и возможность допирования ванадата висмута низковалентными катионами.

Цитируемая литература:

1. Буянова Е.С., Жуковский В.М., Лопатина Е.С., Ивановская В.В., Райтенко Е.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе ванадата висмута // Неорган. Материалы. 2002. Т.38. №3. С.1-6.
2. Ramanan A., Gopalakrishnan J., Rao C. Relative stabilities of Layered Perovskite and Pyrochlore Structures in Transition Metal Oxides containing Trivalent Bismuth // J.Solid State Chem. 1985. V.60. №3. P.376-381.
3. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal structure of low – temperature form of bismuth vanadium oxide determined by Rietveld refinement of X – ray and neutron diffraction data (α – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) // Material Research Bulletin. 1994. V.29. №2. P. 175-184.
4. Abrahams I., Krok F. Defect chemistry of the BIMEVOXes // J.Mater. Chem. 2002. V.12. P.3351-3362.
5. Lasure S., Vernochet C., Vannier R.N., ets. Composition dependence of oxide anion conduction in BIMEVOX family // Solid State Ionics. 1996. V.90. P.117-123.
6. Lee C.K., Ong C.S. Synthesis and characterisation of rare earth substituted bismuth vanadate solid electrolytes // Solid State Ionics. 1999. V.117. №3-4. P.301-310.
7. Steil M.C., Fouletier J., Kleitz M. BICOVOX: Sintering and Grain Size Dependence of the Electrical Properties // J. European Ceramic Society. 1999. V.19. P.815-818.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в:

1. Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Электротранспортные свойства керамики на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ // «Электрохимия». 2005. т.41. №5. С.607-609.
2. Емельянова Ю.В., Салимгареева Ж.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М.. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-2x}$, где М – Y, In // Неорганические материалы. 2005. т.41. №10. С.1254-1260.
3. Емельянова Ю.В., Салимгареева Ж.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Процессы синтеза и кислородная проводимость BIMEVOX (M= In, Y) // Материалы

- Международной научной конференции “Молодежь и Химия”. Красноярск, 2004. С.232-235.
4. Позднякова О.С., Емельянова Ю.В., Жуковский В.М., Буянова Е.С. Структура и электротранспортные характеристики замещенного титаном ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ // Труды 5 Международной конференции молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки». Самара, 2004. С.46-49.
 5. Шафигина Р.Р., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Кислородпроводящие твердые растворы в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5(\text{ZrO}_2)$ // Труды 1 Международного форума молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки».- Самара, 2005. С.158-161.
 6. Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Исследование процессов формирования высокопроводящей фазы в соединениях семейства BiMEVOX (Me-Fe) // Тезисы доклада Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2003». Москва, 2003. С.234.
 7. Позднякова О.С., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Процессы получения высокопроводящих материалов на основе $\text{BiMEVOX (Me-Zr, Nb, Ti)}$ // Тезисы доклада III семинара СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск, 2003.С.97.
 8. Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Синтез и транспортные свойства замещенных ванадатов висмута $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ // Тезисы докладов VII международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка, 2004. С.68.
 9. Позднякова О.С., Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Синтез и свойства твердых растворов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Me}_x\text{O}_y$ (Me-Zr, Ti, Nb) // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар, 2004. С.106
 10. Позднякова О.С., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Электротранспортные характеристики замещенных ванадатов висмута // Тезисы докладов IV Семинара СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Екатеринбург, 2004. С.324.
 11. Емельянова Ю.В., Жуковский В.М., Шафигина Р.Р., Позднякова О.С., Буянова Е.С., Моисеев Г.К. Моделирование и экспериментальное изучение процессов синтеза и областей устойчивости высокопроводящих фаз семейства BiMEVOX // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва, 2005. Т.1. С.131.
 12. Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Позднякова О.С., Зайнуллина В.М., Жуковский В.М., Буянова Е.С. Структура, электронное строение и проводимость перспективных для создания кислородпроводящих иоников некоторых представителей семейства BiMEVOX // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва, 2005. Т.2. С.231.
 13. Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Зайнуллина В.М., Петрова С.А., Буянова Е.С., Жуковский В.М. «Стабилизация фаз BiMEVOX с кислородной проводимостью // Тезисы доклада V Семинара СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск, 2005. С.98.
 14. Шафигина Р.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Синтез и свойства твердых растворов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ // Тезисы докладов XV Менделеевской Школы-конференции молодых ученых. Волгоград, 2005. С.41-42.

15. Емельянова Ю.В., Позднякова О.С., Шафигина Р.Р., Черняева Н.А., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Кислородпроводящие твердые растворы семейства BIMEVOX: синтез, структура, свойства // Тезисы докл. V Всероссийской конференции молодых ученых. «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2005. С.7-10.

Подписано в печать . Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Nimes New Roman.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано: 620219, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 1.
Копировальный салон «АСМ–электроника»